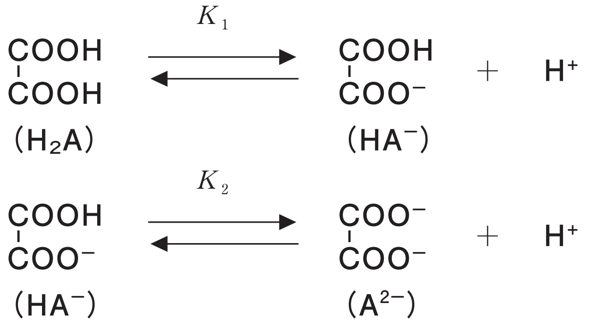
第６講　理論化学・無機化学(6)

1

次の文章(a), (b)を読んで，問１～問７に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。また，計算の過程において $\left|\dfrac{y}{x}\right| < 0.01$ であるとき，$x+y=x$ と近似せよ。なお，問題文中のLはリットルを表す。また，[X]は mol/L を単位とした分子またはイオンXの濃度を表す。

(a)　２価のカルボン酸であるシュウ酸は，水溶液中で図１のように２段階に電離し，その電離定数はそれぞれ $K_1=5.4\times10^{-2}$ mol/L，$K_2=5.4\times10^{-5}$ mol/L である。ここで，H_2A，HA^-，A^{2-} はそれぞれ分子型，１価のイオン，２価のイオンのシュウ酸を表す。



$$K_1=\frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_2=\frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

図１

8.0×10^{-2} mol/L のシュウ酸水溶液 100 mL に対して，1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ，図２に見られるように，8 mL および 16 mL 滴下したときをそれぞれ第１中和点，第２中和点とする滴定曲線を得た。また，加えた水酸化ナトリウム水溶液の量が 12 mL 付近では pH は４程度で変化量は小さい。このような作用を緩衝作用と呼ぶ。

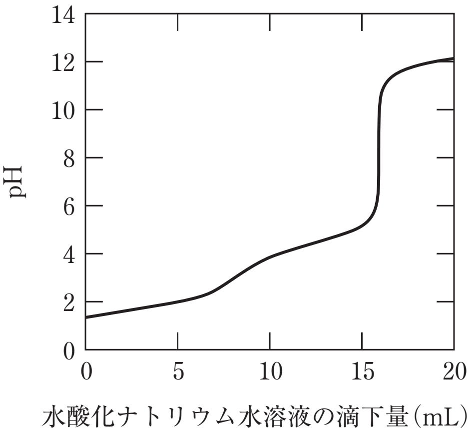


図２

水溶液の pH に依存して H_2A，HA^-，A^{2-} の存在比がどのように変化するか考えよう。水溶液中に存在するシュウ酸のモル濃度を c とすると，

$$c=[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}] \qquad (1)$$

となる。ここで，$[HA^-]$，$[A^{2-}]$を$[H_2A]$，$[H^+]$，K_1，K_2を用いて表すと，$[HA^-]=$ ア ，$[A^{2-}]=$ イ と表される。これらを式(1)に代入し整理すると，$\dfrac{[H_2A]}{c}=$ ウ を得る。同様に，２種類のシュウ酸イオンについても$\dfrac{[HA^-]}{c}$，$\dfrac{[A^{2-}]}{c}$を$[H^+]$，K_1，K_2の関数として表すことが可能である。

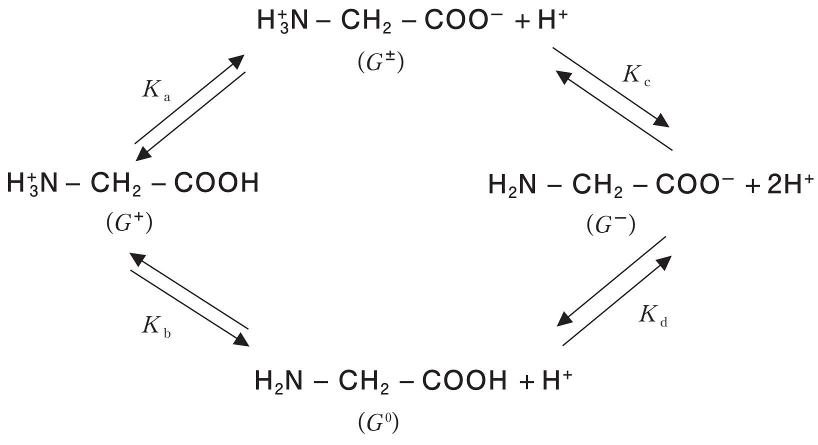
以上から，緩衝作用が現れている pH4 における濃度の比を算出すると，$[H_2A]:[HA^-]:[A^{2-}]=1:$ あ $:$ い となる。

問１　 ア 〜 ウ の空欄を埋めて式を完成させよ。

問２　 あ ， い に入る適切な数値を有効数字２けたで記入せよ。

問３　下線部について，シュウ酸水溶液が緩衝作用を示す理由を解答欄の枠（ヨコ 120mm ×タテ 48mm）の範囲内で記入せよ。

(b)　アミノ酸の一種であるグリシンは，弱塩基性のアミノ基と弱酸性のカルボキシ基を１つずつもつ。そのため，水溶液の pH に依存して電離状態が変化し，$+1$，0，-1のいずれかの価数をもつイオンまたは分子となる。ブレンステッドとローリーの定義によれば，価数$+1$のグリシンを２価の酸としてみなすことができる。実際にグリシンの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると反応は２段階で進行し，２つの電離定数（$K_1=4.5\times10^{-3}$mol/L，$K_2=1.7\times10^{-10}$mol/L）が求められる。ところが，正味の電荷をもたないグリシンには，アミノ基もカルボキシ基も電荷をもたない分子型と，アミノ基の電荷とカルボキシ基の電荷が互いに打ち消し合っている双性イオン（両性イオン）型の２種類が存在するため，その電離平衡は図３に示すように４つの電離定数K_a，K_b，K_c，K_dで記述される。ここで，G^+，$G^\pm$，G^0，G^-はそれぞれ陽イオン型，双性イオン型，分子型，陰イオン型のグリシンを表す。



$$K_a=\frac{[G^\pm][H^+]}{[G^+]}$$

$$K_b=\frac{[G^0][H^+]}{[G^+]}$$

$$K_c=\frac{[G^-][H^+]}{[G^\pm]}$$

$$K_d=\frac{[G^-][H^+]}{[G^0]}$$

図３

滴定実験から得られる電離定数 K_1, K_2 とこれら４つの電離定数 K_a, K_b, K_c, K_d の間には K_1＝[エ], K_2＝[オ]の関係があるが，この２つの式から４つの電離定数の値を決定することは不可能である。ここで，解離基を１つしかもたないグリシンのメチルエステルの電離定数(K_E＝2.0×10^{-8}mol/L)と[カ]が等しいと仮定することにより，４つの値すべてを求めることができる。得られた電離定数の値をもとに，pH7 における双性イオン型と分子型のグリシンの濃度比を計算すると，$\frac{[G^{\pm}]}{[G^{0}]}$＝[う]となり，双性イオン型のグリシンが大多数を占めることがわかる。

問４　[エ], [オ]の空欄を埋めて式を完成させよ。

問５　[カ]には，K_a, K_b, K_c, K_d のいずれかが入る。最も適切なものを選択し記入せよ。

問６　[う]に入る適切な数値を有効数字２けたで記入せよ。

問７　K_d の値〔mol/L〕を算出し，有効数字２けたで答えよ。

＜ Note ＞

第６講　解答

問１　ア　$\dfrac{K_1[H_2A]}{[H^+]}$　　イ　$\dfrac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2}$

ウ　$\dfrac{1}{1+\dfrac{K_1}{[H^+]}+\dfrac{K_1K_2}{[H^+]^2}}$　または　$\dfrac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$

問２　あ　5.4×10^2　　い　2.9×10^2

問３　H^+を加えると　$H^+ + A^{2-} \longrightarrow HA^-$の反応が進行し，$H^+$はほとんど増加しない。

また，OH^-を加えると　$HA^- + OH^- \longrightarrow A^{2-} + H_2O$ の反応が進行するため，OH^- はほとんど増加しない。

問４　エ　K_a+K_b　　オ　$\dfrac{K_cK_d}{K_c+K_d}$

問５　カ　K_b

問６　う　2.3×10^5

問７　3.8×10^{-5} mol/L